

# Estudio del desengrase en pieles ovinas por espectroscopia en el infrarrojo próximo

T. Canals (1); R. Cantero (1) y H. Iturriaga (2)

<sup>(1)</sup> Universitat Politècnica de Catalunya, Escola Superior d'Adoberia, Igualada, Barcelona, Spain.  
(rcanero@euetii.upc.es)

<sup>(2)</sup> Facultat de Ciències, Química Analítica, Universitat Autònoma de Barcelona,  
E-08193 Bellaterra (Barcelona). España.

## Resumen

Las demandas actuales de respeto por el medio y de rapidez en la realización de los análisis de control, obligan a sustituir métodos contaminantes y lentos por otros no contaminantes y más rápidos. Una buena alternativa se basa en el empleo de técnicas espectroscópicas que permitan detectar la señal analítica directamente y con rapidez. La espectroscopia NIR, junto con una sonda de fibra óptica para realizar medidas de reflectancia difusa, permite registrar el espectro de la muestra en dos segundos sin ningún tratamiento previo de la misma. Sin embargo, la información que se obtiene es compleja, lo cual comporta trabajar con técnicas quimiométricas de calibración multivariable, para extraer la máxima información posible.

En este trabajo se ha estudiado el desengrase como una de las etapas importantes en el proceso de fabricación del cuero, ya que de la efectividad de este proceso dependerá, en buena parte, la calidad del producto acabado.

La finalidad de este estudio ha sido tratar de establecer un método, que permita el control de la operación de desengrase, rápido y fácil de llevar a cabo por una persona con unos conocimientos técnicos básicos. Esto implica, por parte del químico, la elaboración rigurosa del modelo de calibración. La puesta a punto de la calibración puede ser delicada y laboriosa, pero una vez establecida, el ahorro de tiempo que representa compensa en gran medida la labor realizada.

Aunque la muestra piel es de naturaleza muy compleja, el tratamiento multivariable del espectro NIR ha permitido obtener buenos resultados en todos los casos estudiados, siendo los errores encontrados del orden de magnitud admisibles en la industria de curtidos. Además, la determinación de grasa en la piel se puede realizar aproximadamente en dos minutos, en comparación con las más de cinco horas que supone obtener el mismo resultado a partir del método oficial IUC4. En conclusión, el método propuesto constituye una alternativa ventajosa al método oficial.

**Palabras clave:** desengrase pieles ovinas, espectroscopia NIR, calibración multivariable.

## Summary «Study of the degreasing in sheepskins by means of spectroscopy in the near infrared»

The present concern for the environment and the need for quick control analyses force us to replace polluting and slow methods by others that are non-polluting and faster. A good alternative is the use of spectroscopic techniques that allow the detection of the analytical signal quickly and directly. NIR spectroscopy, together with a fiber optic probe to carry out diffuse reflectance measurements, enables the registration of the sample spectrum in two seconds with no previous treatment. However, the information obtained is complex, which involves working with multivariable calibration chemometric techniques to be able to extract as much information as possible.

In this paper we have studied degreasing as one of the important stages in the process of leather manufacturing, since the quality of the final product will depend a great deal on the effectiveness of this process.

The aim of this study is to try to establish a method to control the degreasing operation that is fast and easy to carry out by a person with basic technical knowledge. This entails that the chemist must undergo a rigorous calibration method. The completion of the calibration may be delicate and time-consuming but once established, the savings in time compensate a great deal for the work involved.

Although the leather sample is of a very complex nature, the multivariable treatment of the NIR spectrum has given good results in all cases studied. The errors found were of a magnitude admissible in the tanning industry. In addition, the determination of fat in the leather can be carried out approximately in two minutes compared to the more than five hours involved in obtaining the same results using the official method IUC4. In conclusion, the proposed method is an advantageous alternative to the official method.

**Keywords:** Sheepskins degreasing, NIR spectroscopy, Multivariable calibration

\* Comunicación presentada en el 51 Congreso de la Asociación Química Española de la Industria del Cuero (AQEIC), Tortosa (Tarragona), del 25 al 27 de abril del 2002.

Recibido: Mayo 2002.



## 1. Introducción

En la industria de tenería se trabaja con diferentes tipos de piel, de distintas procedencias y, a la vez, con distintos contenidos de grasa. Cuando se quiere fabricar un artículo a partir de un tipo de piel que posee un contenido elevado de grasa natural, se debe efectuar un proceso de desengrase para asegurar la calidad del producto acabado. Este proceso pretende eliminar la mayoría de la grasa natural de la piel, o bien realizar una redistribución homogénea de la misma, de manera que la que permanece en la piel no interfiera en el proceso de fabricación del cuero (1).

La distribución de la grasa en la superficie de la piel no es regular, ya que existen zonas donde su contenido es más elevado, como son el cuello, la espina dorsal y la culata; además, aunque existe una cierta simetría de distribución, con el eje en la espina dorsal, ésta no es perfecta y no existe, exactamente, el mismo contenido de grasa en las dos mitades de la piel.

También se han de tener en cuenta las diferencias de contenido total de grasa que existen entre dos pieles, aunque se trate de animales de la misma raza y procedencia.

Todo ello implica que la determinación de la cantidad de grasa en el cuero sea uno de los análisis frecuentes, de control de calidad, en tenería. El método oficial utilizado se basa en un proceso de extracción que aprovecha la solubilidad de los lípidos en los disolventes de baja polaridad. Para conseguir una mejor eficacia, se realiza en continuo y en caliente en un extractor Söxhlet.

El concepto de "grasa" en la industria de tenería incluye una gran variedad de sustancias, algunas poco o nada polares, pero otras con un grupo polar definido en su estructura, como es el caso de los ácidos grasos. Mediante una extracción con disolventes apolares se extraen la mayoría de las sustancias grasas del cuero, pero no la totalidad, quedando en el mismo parte de las que tienen carácter polar y las que están combinadas con el cuero. Así mismo, los disolventes pueden extraer otras sustancias no grasas. Por tanto, el resultado obtenido es una estimación del contenido real de grasa del cuero.

En este trabajo se utiliza como método de referencia la norma IUC 4 para la determinación de materias extraíbles, utilizando el cloruro de metileno como disolvente (2).

Teniendo en cuenta las limitaciones del método oficial de análisis y la necesidad de utilizar procedimientos analíticos que permitan efectuar determinaciones con rapidez y poca manipulación de las muestras, se ha planteado la utilización de la espectroscopia NIR como posible método alternativo, ya que en estudios realizados por distintos autores se ha evidenciado que las grasas presentan bandas características en el espectro NIR (3,4). Por ello, se ha considerado la posibilidad de reali-

zar la determinación de la grasa utilizando el espectro NIR registrado directamente sobre la piel, sin extracción previa ni manipulación de la muestra. De esta forma, se consigue ahorro notable de tiempo y se evita la utilización de productos contaminantes.

### 1.1. Espectroscopia NIR

A pesar del temprano descubrimiento de la radiación en la región del infrarrojo cercano (NIR), por William Herschel en 1800 (5), el desarrollo de esta espectroscopia ha sido lento.

Hasta finales de los años 70 los instrumentos comerciales fueron principalmente instrumentos de filtros diseñados para aplicaciones específicas. Después de esta etapa inicial y con la llegada de la era digital, los avances en el diseño y desarrollo de nueva instrumentación, con una electrónica más estable y con la óptica mejorada, permitieron registrar espectros de manera rápida y altamente reproducible (6). La utilización de la informática también ayudó al desarrollo y posterior aplicación de la técnica. A diferencia de otras espectroscopias, en el infrarrojo cercano no se producen picos aislados característicos para cada compuesto, sino que hay superposición de las bandas correspondientes a los diferentes grupos funcionales. Para "desenmascarar" toda la información contenida en el espectro se hace necesario la utilización de la calibración multivariable. Haciendo buen uso de las técnicas quimiométricas implementadas en el software de los espectrofotómetros comerciales se puede llegar a extraer gran cantidad de la información relativa a la muestra.

Por este motivo la espectroscopia NIR ha ido ganando aceptación en el mundo industrial como técnica de control rutinario en la misma línea de producción (7), ya que una vez establecida la calibración, el análisis es rápido. Efectivamente, el hecho de poder realizar los análisis *in-situ* mediante espectroscopia NIR proporciona una serie de ventajas que mejoran la producción, entre ellas podemos destacar:

- bajo mantenimiento del equipo
- no se usan reactivos
- rápida realización de los análisis
- actuación instantánea sobre el proceso, mediante el uso de apropiados algoritmos de retroalimentación.
- no se producen productos fuera de especificaciones
- análisis no destructivo

J. Workman Jr. ha revisado en diversos trabajos la bibliografía relativa al uso de la espectroscopia NIR en el control de procesos, en los que se puede encontrar un gran número de referencias relativas al tema (8). La aplicación de esta técnica abarca campos tan diferenciados como la biotecnología, las ciencias de la tierra, la atmósfera, la mineralogía, la monitorización ambiental, la industria química, la industria agroalimentaria, la química clínica y médica, la industria petroquímica (petróleo, gas natural y combustibles), la producción farmacéutica, la industria de polímeros y el análisis de superficies.



## 1.2. *Quimiometría*

Muchas de las metodologías analíticas utilizadas actualmente usan métodos instrumentales de análisis debido a las ventajas que éstos proporcionan respecto a los métodos clásicos. Entre estas ventajas se pueden citar la mejora de la sensibilidad y la rapidez de la obtención de los resultados finales del análisis.

Las técnicas instrumentales, y especialmente las espectroscópicas, generan gran cantidad de datos relativos a las muestras analizadas en breves intervalos de tiempo. Pero ello no quiere decir que cuantos más datos se obtengan, más información se tiene del sistema. Sólo cuando los datos son interpretados y utilizables se convierten en valiosos para los químicos; entonces los datos se convierten en información. En este punto es donde la quimiometría juega un papel decisivo. Esta disciplina puede ser definida como la parte de la química que, utilizando métodos matemáticos, estadísticos y de lógica formal: *a)* diseña o selecciona procedimientos de medida óptimos y *b)* proporciona la máxima información relevante de los datos analíticos.

La quimiometría abarca diversos objetivos, como el filtrado de señales (pretratamientos aplicados a los datos experimentales mejorando la calidad de la señal), métodos de reconocimiento de pautas (técnicas multivariantes mediante las que se pueden establecer agrupaciones de muestras en función de su similitud y métodos de clasificación de nuevas muestras) y métodos de calibración (técnicas multivariantes mediante las cuales se busca una relación cuantitativa entre la señal analítica y alguna propiedad de la muestra).

Son muchas las técnicas quimiométricas que se pueden utilizar para llevar a cabo estos objetivos. En este trabajo, el análisis cuantitativo se realiza básicamente en dos etapas: la de calibración, donde se selecciona el modelo que describe la relación entre los valores de reflectancia y las concentraciones de los analitos, y la de predicción, donde se utiliza el modelo calculado para predecir la concentración de una muestra desconocida, a partir de su espectro.

El método de calibración utilizado en este estudio ha sido la Regresión Parcial con Mínimos Cuadrados (PLSR) (9).

## 2. Experimental

### 2.1. *Descripción de las muestras*

Se han utilizado pieles de cordero de distintas procedencias y razas, con el fin de conseguir muestras de piel que ofrezcan amplia variabilidad en cuanto a su contenido en grasa natural. Concretamente, se ha partido de un grupo de doce pieles: tres del tipo Australia, tres de entrefinos del país y tres de merinos del país, todas ellas en estado de conservación de piqué con lana, y tres de procedencia rusa, conservada en estado de piqué sin lana.

Estas pieles, una vez depiladas, se han dividido en trozos cuya medida posibilite la aplicación de las pruebas correspondientes y el proceso de desengrase.

### 2.2. *Proceso de depilado*

Las nueve primeras pieles se han de transformar a un estado de piqué sin lana. Para ello se han realizado las operaciones de despiquelado, depilado por embadurnado, repiquelado y secado.

### 2.3. *Toma de muestras*

Aunque normalmente se sigue la norma IUC 2, en nuestro caso, debido al reducido número de pieles disponibles y al método analítico a aplicar, la toma de muestras se ha efectuado, teniendo en cuenta la distribución heterogénea de la grasa natural en la piel, de la forma que se describe a continuación. Se han eliminado las partes laterales, superior e inferior, dándole una forma rectangular. Este rectángulo se ha dividido en trozos, de forma que cada uno de ellos tenga un peso aproximado de unos 45 g, constituyendo cada porción una muestra.

Cuando ya se dispone del conjunto de muestras de trabajo, a cada una de ellas se le han cortado dos tiras, una a lo largo de la parte superior y la otra de la parte inferior, de aproximadamente 8 g cada una de ellas. Los dos trozos se han molido conjuntamente en un molinete de cuchillas, según la norma IUC 3. De la muestra de polvo obtenida se ha guardado, en una cubeta de plástico, una pequeña parte para realizar el registro del espectro NIR sobre polvo de piel, antes del desengrase, y el resto se ha utilizado para realizar el análisis, por duplicado, del contenido de grasa natural mediante el método oficial IUC 4.

El trozo de piel no molido se ha utilizado para registrar los espectros NIR, directamente sobre piel, antes del desengrase. Posteriormente se ha desengrasado y se ha realizado, de nuevo, el registro de los espectros NIR. Una vez registrada la muestra desengrasada, se ha convertido en polvo y de ésta se ha guardado una parte para realizar las medidas mediante la espectrofotometría NIR y con el resto se ha realizado el Söxhlet por duplicado.

### 2.4. *Determinación de la materia extraíble (IUC 4)*

Por materias extraíbles se entienden aquellas sustancias que pueden separarse del cuero por extracción con cloruro de metileno (o en su caso éter de petróleo).

### 2.5. *Proceso de desengrase*

Interesa disponer de muestras de piel con un contenido de grasa que cubra un intervalo amplio de concentraciones para poder realizar una adecuada calibración. Así, se ha ido variando el porcentaje de tensoactivo aplicado, en el proceso de desengrase, a las diferentes muestras de piel según se indica en la tercera columna de la tabla 1.



## 2.6. Instrumentación y software

Los espectros de las muestras de piel estudiadas se han registrado en un espectrofotómetro NIRSystem 6500, equipado con un detector de reflectancia y un módulo de fibra óptica AP6641 ANO4P.

El instrumento ha estado controlado por los software NSAS, versión 3.52, y Vision, versión 2.22, que permiten la adquisición y tratamiento de los espectros NIR.

## 2.7. Obtención de los espectros NIR

Los espectros se han registrado en modo absorbancia desde 1100 hasta 2500 nm y posteriormente se han transformado a modo primera y segunda derivada. Cada espectro es el resultado de la media de 32 barridos, con el fin de reducir el ruido espectral.

Para las muestras de piel, el registro de los espectros se ha realizado antes y después del proceso de desengrase. Las medidas se han llevado a cabo haciendo las lecturas directamente sobre las muestras de piel y sobre las mismas una vez convertidas en polvo de piel.

Al trabajar directamente sobre piel se han realizado 12 medidas, promediándolas posteriormente, para corregir la heterogénea distribución de la grasa en la piel (figura 1).

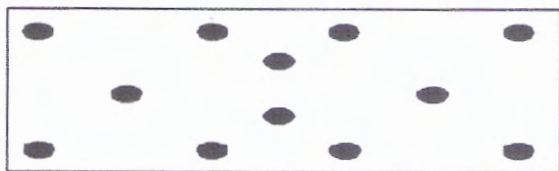


Figura 1. Posición de la fibra óptica en la muestra.

Las muestras de piel pulverizada o piel en polvo, contenidas en cubetas de plástico, se han homogeneizado durante 5 minutos y se han realizado tres medidas, dando finalmente la media de éstas.

A modo de ejemplo, en las figuras 2 y 3 se presentan los espectros NIR de cuatro muestras, registrados directamente sobre piel, antes y después del desengrase, respectivamente.

## 2.8. Determinación de la cantidad de grasa en la piel a partir de la Regresión Parcial por Mínimos Cuadrados

Para determinar la cantidad de grasa en la piel, se ha aplicado la Regresión Parcial por Mínimos Cuadrados (PLSR) como método de calibración multivariante.

El conjunto de muestras disponibles se divide en dos bloques; el conjunto de calibración y el de predicción. El primero está formado por un número de muestras limitado y representativo del conjunto total, y permite establecer la relación entre la propiedad a determinar y la medida analítica. El segundo está constituido por muestras que no se

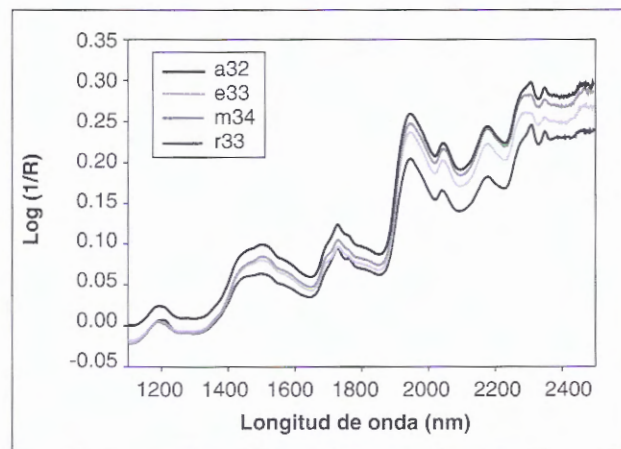


Figura 2. Espectros de las muestras a32, e33, m34 y r33 registrados directamente sobre piel (antes del desengrase).

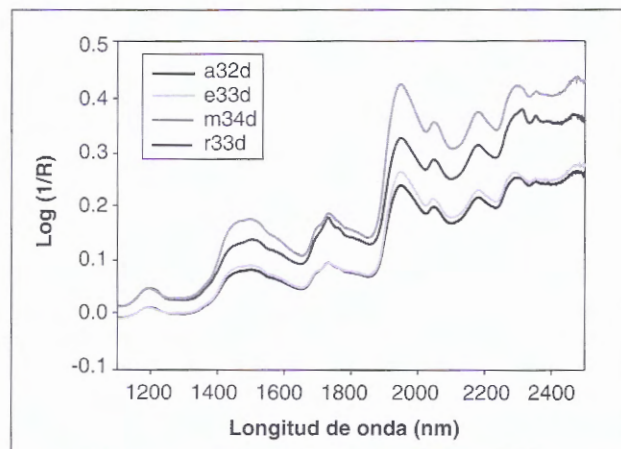


Figura 3. Espectros de las muestras a32d, e33d, m34d y r33d registrados directamente sobre piel (después del desengrase).

han utilizado en la construcción del modelo y es el que permite evaluar la capacidad predictiva del mismo.

Se han realizado dos estudios; y cada uno de ellos se ha subdividido en dos grupos, uno para las muestras en piel, y otro para las muestras en forma de polvo.

El primer estudio se ha realizado con las pieles sin desengrasar, trabajando con los siguientes conjuntos de calibración y predicción:

### Estudio 1: Muestras antes del desengrase:

- Muestras de calibración: a22, a23, a31, a34, e11, e12, e13, e23, e24, e33, m11, m13, m21, m22, m32, m34, r13, r21, r31, r32, r34.
- Muestras de predicción: a21, a32, e22, e32, m15, m31, m33, r12, r14, r33.

El segundo estudio se ha llevado con las muestras desengrasadas, utilizando los siguientes conjuntos de calibración y predicción:

### Estudio 2: Muestras después del desengrase:

- Muestras de calibración: a22d, a23d, a31d, a34d, e11d, e12d, e13d, e23d, e33d, m11d, m13d, m21d,



m31d, m32d, m33d, r12d, r13d, r21d, r31d, r32d, r34d.

– *Muestras de predicción:* a21d, a32d, e22d, e32d, e24d, m15d, m22d, m34d, r14d, r33d.

Se han ensayado diferentes modelos, con distintos modos espectrales, intervalos de longitudes de onda y número de factores de PLS, para establecer las mejores condiciones de cuantificación.

### 3. Resultados

#### 3.1. Método de referencia (IUC4)

Se determina, por duplicado, la materia extraíble de cada muestra. En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos para cada muestra, antes y después de desengrasar. Se ha incorporado una columna (\*) donde se presenta el % de tensoactivo aplicado en la etapa del desengrase.

Muestra	Materia extraíble antes del desengrase (%grasa)	% Tensoactivo aplicado(*)	Materia extraíble después del desengrase (%grasa)
a21	8,30	15	6,63
a22	9,21	10	5,29
a23	8,22	5	4,00
a31	8,63	10	5,91
a32	9,29	15	5,83
a34	7,27	10	3,06
e11	5,73	15	5,05
e12	5,77	5	4,34
e13	5,69	15	4,93
e22	5,74	10	4,79
e23	5,71	10	3,92
e24	4,97	5	4,10
e32	6,45	10 + 10	4,38
e33	6,75	5 + 5	4,07
m11	7,38	5 + 5	4,72
m13	8,23	5	5,80
m15	7,28	5	4,99
m21	6,81	5 + 5	5,40
m22	6,12	15	5,06
m31	6,35	5	3,78
m32	5,60	5 + 5	4,48
m33	5,15	10	4,49
m34	5,62	10	3,28
r12	9,14	5	6,31
r13	9,04	5 + 5	4,48
r14	8,02	15	5,55
r21	7,42	15	6,42
r31	9,35	10 + 10	6,72
r32	12,23	5 + 5	8,22
r33	12,11	10 + 10	8,09
r34	10,34	5	8,29

Tabla 1. Resultados obtenidos a partir del método de referencia (IUC 4)

Los resultados están expresados con una cifra decimal. El segundo decimal, indicado, se ha considerado en el cálculo de errores al validar cada modelo.

#### 3.2. Método alternativo basado en la espectroscopia NIR

Se ha aplicado el método matemático de calibración multivariante PLSR, seleccionando el modelo que proporciona la mejor capacidad predictiva.

**Estudio 1: muestras sin desengrasar;** espectros registrados directamente sobre piel. En las tablas 2 y 3 se muestran los resultados obtenidos para las muestras de calibración y de predicción.

En la tabla 4 se dan los parámetros de las rectas al representar los valores obtenidos por NIR frente a los valores obtenidos por el método de referencia.

Muestra	% grasa (Método referencia)	% grasa (Método NIR)	% Error
a22	9,21	8,33	9,5
a23	8,22	8,46	2,9
a31	8,63	8,99	4,1
a34	7,27	6,55	9,9
e11	5,73	6,59	15,0
e12	5,77	6,86	18,9
e13	5,69	5,82	2,2
e23	5,71	5,74	0,6
e24	4,97	4,83	2,7
e33	6,75	6,43	4,7
m11	7,38	7,67	3,9
m13	8,23	8,13	1,2
m21	6,81	5,80	14,9
m22	6,12	6,38	4,2
m32	5,60	5,89	5,3
m34	5,62	5,61	0,1
r13	9,04	9,02	0,3
r21	7,42	7,01	5,6
r31	9,35	9,92	6,1
r32	12,23	11,38	7,0
r34	10,34	10,69	3,4
RSEPC (%)	7,1		

Tabla 2. Valores obtenidos en la cuantificación de las muestras de calibración sin desengrasar y registrando los espectros directamente sobre piel (Modo 2ª derivada y 4 PC)

Muestra	% grasa (Método referencia)	% grasa (Método NIR)	% Error
a21	8,30	7,72	7,0
a32	9,29	8,85	4,7
e22	5,74	6,38	11,2
e32	6,45	6,53	1,3
m15	7,28	7,95	9,2
m31	6,35	5,85	7,9
m33	5,15	6,02	16,9
r12	9,14	9,41	2,9
r14	8,02	7,89	1,6
r33	12,11	11,11	8,2
RSEPP (%)	7,4		

Tabla 3. Valores obtenidos en la cuantificación de las muestras de predicción sin desengrasar y registrando los espectros directamente sobre piel (Modo 2ª derivada y 4 PC)

	Calibración	Predicción
Ord. Origen	0,65±1,04	1,67±1,38
Pendiente	0,91±0,14	0,78±0,17
R	0,955	0,966

Tabla 4: Parámetros de las rectas % grasa (NIR) vs % grasa (método referencia) para las muestras de calibración y de predicción sin desengrasar y registrando los espectros directamente sobre piel (Modo 2ª derivada y 4 PC)



**Estudio 1:** muestras sin desengrasar, espectros registrados sobre polvo de piel. En las tablas 5 y 6 se muestran los resultados obtenidos para las muestras de calibración y de predicción.

En la tabla 7 se dan los parámetros de las rectas obtenidas al representar los valores obtenidos por NIR frente a los valores obtenidos por el método de referencia.

Muestra	% grasa (Método referencia)	% grasa (Método NIR)	% Error
a22	9,21	8,38	9,0
a23	8,22	7,99	2,8
a31	8,63	9,28	7,5
a34	7,27	6,93	4,6
e11	5,73	6,54	14,0
e12	5,77	7,10	23,1
e13	5,69	5,60	1,5
e23	5,71	5,61	1,7
e24	4,97	5,52	11,0
e33	6,75	6,16	8,7
m11	7,38	8,00	8,4
m13	8,23	8,03	2,5
m21	6,81	5,85	14,1
m22	6,12	5,82	4,9
m32	5,60	5,45	2,7
m34	5,62	5,60	0,4
r13	9,04	8,46	6,4
r21	7,42	8,09	9,0
r31	9,35	9,90	5,9
r32	12,23	11,22	8,3
r34	10,34	10,57	2,2
RSEPC(%)	8,1		

Tabla 5. Valores obtenidos en la cuantificación de las muestras de calibración sin desengrasar y registrando los espectros sobre polvo de piel (Modo 2ª derivada y 2 PC)

Muestra	% grasa (Método referencia)	% grasa (Método NIR)	% Error
a21	8,30	7,43	10,5
a32	9,29	7,63	17,9
e22	5,74	5,82	1,4
e32	6,45	6,26	2,9
m15	7,28	7,57	4,0
m31	6,35	5,98	5,9
m33	5,15	5,77	12,0
r12	9,14	8,66	5,3
r14	8,02	7,58	5,4
r33	12,11	10,07	16,8
RSEPP(%)	11,6		

Tabla 6. Valores obtenidos en la cuantificación de las muestras de predicción sin desengrasar y registrando los espectros sobre polvo de piel (Modo 2ª derivada y 2 PC)

	Calibración	Predicción
Ord. Origen	0,84±1,16	2,27±1,20
Pendiente	0,89±0,15	0,64±0,15
R	0,942	0,962

Tabla 7. Parámetros de las rectas % grasa (NIR) vs % grasa (método referencia) para las muestras de calibración y de predicción sin desengrasar y registrando los espectros sobre polvo de piel (Modo 2ª derivada y 2 PC)

## Estudio 2:

A continuación se presentan los resultados correspondientes al Estudio 2, es decir, los obtenidos en pieles desengrasadas. Se ha seguido la misma rutina que en el Estudio 1, ofrecer primero los datos de las medidas sobre piel (tablas 8, 9 y 10) y a continuación los de las medidas sobre polvo de piel (tablas 11, 12 y 13).

Muestra	% grasa (Método referencia)	% grasa (Método NIR)	% Error
a23d	4,00	5,05	26,2
m31d	3,78	3,49	7,7
a22d	5,29	5,17	2,3
a34d	3,06	3,43	12,0
e23d	3,92	3,60	8,1
a31d	5,91	5,69	3,7
e13d	4,93	5,16	4,7
m33d	4,49	4,80	6,9
r21d	6,42	6,28	2,2
e11d	5,05	4,92	2,6
e12d	4,34	4,90	13,0
m13d	5,80	5,85	0,9
r12d	6,31	6,44	2,1
r34d	8,29	8,13	1,9
r31d	6,72	6,75	0,4
e33d	4,07	4,26	4,6
m11d	4,72	5,49	16,2
r13d	4,48	4,92	9,7
m21d	5,40	4,02	25,6
m32d	4,48	3,90	12,9
r32d	8,22	7,43	9,6
RSEPC(%)	9,7		

Tabla 8. Valores obtenidos en la cuantificación de las muestras de calibración desengrasadas y registrando los espectros directamente sobre piel (Modo 2ª derivada y 4 PC)

Muestra	% grasa (Método referencia)	% grasa (Método NIR)	% Error
e24d	4,10	3,25	20,6
m34d	3,28	2,91	11,4
a21d	6,63	5,92	10,7
e22d	4,79	5,10	6,6
m22d	5,06	5,36	5,9
a32d	5,83	5,62	3,6
r14d	5,55	6,26	12,9
e32d	4,38	3,73	14,9
r33d	8,09	8,78	8,5
m15d	4,99	5,47	9,7
RSEPP(%)	10,5		

Tabla 9. Valores obtenidos en la cuantificación de las muestras de predicción desengrasadas y registrando los espectros directamente sobre piel (Modo 2ª derivada y 4 PC)

	Calibración	Predicción
Ord. Origen	0,78±0,92	-0,99±1,77
Pendiente	0,85±0,17	1,18±0,33
R	0,922	0,947

Tabla 10. Parámetros de las rectas % grasa (NIR) vs % grasa (método referencia) para las muestras de calibración y de predicción desengrasadas registrando los espectros directamente sobre piel (Modo 2ª derivada y 4 PC)



Muestra	% grasa (Método referencia)	% grasa (Método NIR)	% Error
a22d	5,29	5,00	5,6
a23d	4,00	4,47	11,8
a31d	5,91	6,13	3,7
a34d	3,06	3,10	1,2
e11d	5,05	5,29	4,8
e12d	4,34	5,14	18,4
e13d	4,93	5,55	12,5
e23d	3,92	3,85	1,7
e33d	4,07	3,79	6,8
m11d	4,72	4,31	8,7
m13d	5,80	5,92	2,1
m21d	5,40	4,62	14,5
m31d	3,78	3,24	14,2
m32d	4,48	4,24	5,4
m33d	4,49	4,97	10,8
r12d	6,31	6,45	2,2
r13d	4,48	5,07	13,3
r21d	6,42	6,61	3,0
r31d	6,72	7,12	6,0
r32d	8,22	7,31	11,1
r34d	8,29	7,50	9,6
RSEPC(%)	9,0		

Tabla 11. Valores obtenidos en la cuantificación de las muestras de calibración desengrasadas y registrando los espectros sobre polvo de piel (Modo 2ª derivada y 3 PC)

Muestra	% grasa (Método referencia)	% grasa (Método NIR)	% Error
a21d	6,63	6,18	6,7
a32d	5,83	6,05	3,7
e22d	4,79	5,30	10,5
e24d	4,10	3,53	14,0
e32d	4,38	4,42	1,0
m15d	4,99	5,76	15,5
m22d	5,06	5,51	8,9
m34d	3,28	3,37	2,7
r14d	5,55	6,50	17,2
r33d	8,09	7,80	3,6
RSEPP(%)	9,5		

Tabla 12. Valores obtenidos en la cuantificación de las muestras de predicción desengrasadas y registrando los espectros sobre polvo de piel (Modo 2ª derivada y 3 PC)

	Calibración	Predicción
Ord. Origen	0,67±0,87	0,53±1,63
Pendiente	0,87±0,16	0,93±0,30
R	0,934	0,930

Tabla 13. Parámetros de las rectas % grasa (NIR) vs % grasa (método referencia) para las muestras de calibración y de predicción desengrasadas y registrando los espectros sobre polvo de piel (Modo 2ª derivada y 3 PC)

## 4. Conclusiones

La interacción de la actividad industrial, la investigación científica y el desarrollo tecnológico contribuyen a satis-

facer las necesidades sociales y a elevar el nivel de desarrollo de las sociedades. La industria es más competitiva, el análisis de control demanda métodos rápidos, pero también aumenta la conciencia medioambiental y se cuestiona el uso de reactivos contaminantes.

La respuesta tecnológica adecuada, para el desarrollo de métodos analíticos rápidos y que no precisen el uso de reactivos, pasa en buen número de industrias por el uso de la espectroscopia NIR y el tratamiento quimiométrico de la información.

El análisis de control, en la industria de curtidos, ofrece grandes posibilidades de implementación mediante el uso del NIR. Así en el caso que nos ocupa, la determinación de grasa en piel y el seguimiento del desengrase pueden llevarse a cabo de forma claramente competitiva frente a cualquier otro método.

Con sonda de fibra óptica se registra en pocos segundos el espectro de reflectancia difusa de la piel e inmediatamente se infiere el valor del contenido en grasa utilizando la calibración, que previamente se habrá establecido.

A pensar del carácter complejo del sustrato piel, el tratamiento multivariable del espectro NIR ha permitido obtener buenos resultados en todos los casos estudiados, siendo los errores de cuantificación encontrados del orden de magnitud admitido en la industria de curtidos.

La determinación de grasa en la piel se puede realizar en pocos minutos, en comparación con las más de cinco horas que supone obtener el mismo resultado a partir del método oficial IUC4. En conclusión, el método propuesto constituye una alternativa ventajosa al método oficial.

## 5. Bibliografía

1. A. Martínez, J.M. Guinart y L. Giménez, *Desengrase sin disolventes. Aplicación industrial (I)*, Conferencia presentada en la XLIII Asamblea Nacional de AQEIC, Burgos, 1994.
2. *JSLTC*, **49**, 10, 1965.
3. J.A. Panford, P.C. Williams y J.M. de Man, *JAOCs*, **68**, 11, 1991.
4. M. Blanco, T. Canals, J. Coello, R. Gasca, J. Gené, H. Iturriaga, S. MasPOCH. *JSLTC*, **83**, 204, 1999.
5. W. Herschel, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **90(XIII)**, 225, 1800.
6. C.M. Henry, *Anal. Chem.*, **71**, 625A, 1999.
7. P.H. Hindle, *Process Control and Quality*, **9**, 105, 1997.
8. J. Workman and col, *Anal. Chem.*, **71**, 121R, 1999.
9. H. Wold, *Soft Modeling by Latent Variables; the Non-linear Iterative Partial Least Squares Approach*, en *Perspectives in Probability and Statistics, Paper in Honour of M.S. Bartlett*, ed. J. Gani, Academic Press, London, 1975.

## Coloquio

(Preguntas dirigidas a la Sra. Cantero)

— (Sr. Ylla de Colomer). Al inicio creo que has dicho que las medidas se podían hacer por reflec-

tancia y por transmitancia. Todos los resultados que has dado, han sido por reflectancia, ¿por transmitancia habéis hecho alguna cosa? (cambio de cassette).

— (Sra. Cantero) ...realizado el registro del espectro



sobre muestra sólida, la transmitancia se ha de trabajar sobre muestras líquidas.

– (Sr. Ylla). Porque la reflectancia, parece que tiene que dar sólo los resultados de la superficie, en cambio puede ser que haya quedado grasa en el interior.

– No, porque la penetración de la radiación llega hasta aproximadamente 5 mm. Y estamos hablando de unas pieles que realmente no tienen un grosor. Hay más penetración de la radiación, que el propio grosor de la muestra. Ése fue uno de los planteamientos que nosotros también nos hicimos.

– (Dr. Adzet de AIICA). ¿Quisiera saber en qué estado de la piel se realiza este análisis? Es decir con la piel húmeda o con la piel seca.

– En este caso se realizó con la muestra de piel seca, porque estamos utilizando la misma muestra para aplicar el método de referencia que para hacer el registro de los espectros. Pero también pensando en la posibilidad de que fuera una técnica apta para el uso de control de producción on line, o sea, en la misma empresa es difícil decir, ahora paramos, secamos todas las muestras, y continuamos después el proceso. Tenemos el inconveniente de que la humedad, precisamente el agua, da señal en el espectro NIR. Lo único que habríamos de hacer, es de alguna manera, hacer alguna calibración que contemplara esta humedad. El sistema podría ser válido si la calibración contiene toda la variabilidad que tiene la muestra.

– (Sr. Martínez de Quimipiel). ¿Habéis comprobado si en el proceso de desengrase, la fijación de algunos

tensioactivos en la piel, tienen interferencias en la determinación del contenido de grasa?

– Cuando nosotros hemos realizado la calibración de todas las muestras juntas, si realmente hubiera afectado mucho al sistema, lo hubiésemos detectado al no tener buenos resultados, considerando todas las muestras. Es que en realidad la ventaja de la técnica es que simplemente introduciendo en el bloque que nosotros utilizamos para calibrar todos los factores que nosotros hemos de considerar, el resultado obtenido será reproducible, o sea, nos permite obtener buenos resultados. En teoría puede haber afectado el estado de la muestra, pero como a la hora de calibrar, nosotros hemos cogido también muestras desengrasadas, a la hora de leer el registro sobre muestras-problema, la variabilidad está contemplada por tanto el resultado obtenido es bueno. Es que realmente fue el planteamiento que nosotros nos hicimos. ¿Cómo vamos a considerar todas las muestras juntas si no sabemos como afecta el tensioactivo a la muestra? Por eso el planteamiento inicial fue realizar un estudio para las muestras antes y otro para las muestras después, para que estuvieran en el mismo bloque de calibrado, en el mismo estado, por decirlo de alguna manera.

– ¿Habéis hecho también el estudio comparativo, por ejemplo, al mismo tiempo que habéis determinado por el sistema que habéis estudiado en paralelo con el sistema clásico de terminación?

– Si, es que lo hemos utilizado como método de referencia. O sea, nosotros para validar nuestro método lo comparamos con el método de referencia.

## Boletín Técnico AQEIC

### Tarifas de Publicidad - 2002

	EUROS
Contraportada 1. <sup>a</sup> (en color) .....	637,65
Contraportada 2. <sup>a</sup> (en color) .....	585,15
Contraportada Exterior (en color) .....	721,25

#### ANUNCIOS INTERIORES

1 Página en blanco y negro .....	243,40
2. <sup>a</sup> Página en blanco y negro .....	231,15
1 Página en color .....	543,60
2. <sup>a</sup> Página en color .....	516,40
1/2 Página en blanco y negro .....	145,00
1/4 Página en blanco y negro .....	114,00
1/8 Página módulo información de productos .....	64,45